

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 18 970 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶
H 01 M 8/06
H 01 M 8/22
H 01 M 4/86
H 01 M 8/02

⑳ Akt nzeichen: 197 18 970.9
㉑ Anmeldetag: 5. 5. 97
㉒ Offenlegungstag: 12. 11. 98

DE 197 18 970 A 1

⑦① **Anmelder:**

Zentrum für Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
Gemeinnützige Stiftung, 70565 Stuttgart, DE

⑦② **Vertreter:**

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

⑦③ **Erfinder:**

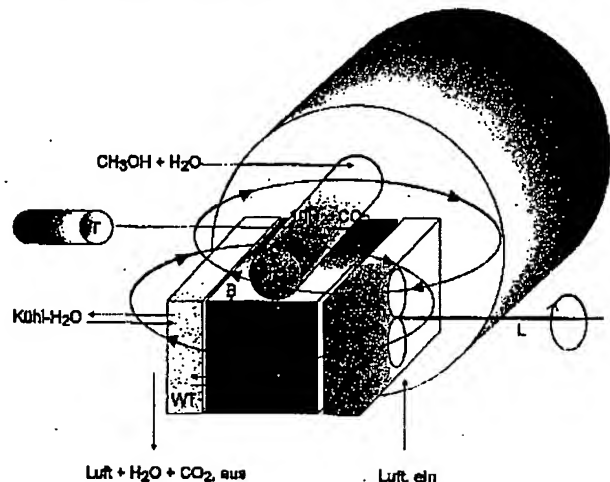
Rohland, Bernd, 89081 Ulm, DE; Scholta, Joachim,
89233 Neu-Ulm, DE; Zettisch, Georg, 89073 Ulm,
DE; Epple, Wolfgang, 88471 Laupheim, DE; Pizak,
Vojtech, 73207 Plochingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul und dessen Verwendung sowie PEM-Brennstoffzellenstapel**

⑤⑤ **Integraler Polymerelektrolytmembran(PEM)-Brennstoffzellen-Heizungsmodul, umfassend einen PEM-Brennstoffzellenstapel, wobei jede Brennstoffzelle des Stapels eine Polymerelektrolytmembran (3), eine Anode auf der einen und eine Kathode (4) auf der anderen Seite der Membran, eine Gasvertellerschicht (5) auf der Anodenseite, eine Gasvertellerschicht (7) auf der Kathodenseite sowie Bipolarplatten (6), welche an die Gasvertellerschichten (5, 7) angrenzen, umfaßt, wobei die Anode als Doppelschichtanode ausgebildet ist, die eine CO- und/oder Methanoldampf-oxidationsselektive Katalysatorschicht (1) auf der der Membran abgewandten Seite und eine elektrochemisch aktive Schicht (2) auf der der Membran zugewandten Seite umfaßt, und wobei die Gasvertellerschicht (7) Luftkanäle (15) mit freien Eintritts- und Austrittsöffnungen aufweist; einen den PEM-Brennstoffzellenstapel umgebenden, thermisch isolierten, gasdichten, röhrenförmigen Hohlmantel (M); einen Methanolreformer (R), welcher aus Wasserdampf und Methanol ein CO und Methanoldampf enthaltendes Wasserstoff-Brenngas erzeugt, wobei Wasserdampferzeugung und Reformheizung durch einen katalytischen Restgasbrenner (B) bewirkt werden; und einen Inn rhalb des Hohlmantels (M) angeordneten Umlüfter (L), welcher feuchte Luft durch die Luftkanäle (15) der Gasvertellerschicht (7) zirkuliert.**

Der erfindungsgemäße PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul eignet sich zur Verwendung in einer Brennstoffzellenanlage für die Hausenergieversorgung.



DE 197 18 970 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen integralen Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzellen-Heizungsmodul und dessen Verwendung sowie einen PEM-Brennstoffzellenstapel zur Verwendung in einem solchen Heizungsmodul. Der erfindungsgemäße Heizungsmodul findet insbesondere Anwendung in einer Brennstoffzellenanlage für die Hausenergieversorgung.

Stationäre PEM-Brennstoffzellen setzen reinen Wasserstoff in Strom und nutzbare Wärme um. Sie erreichen dabei einen Gasnutzungsgrad von über 90% und einen elektrischen Wirkungsgrad von 40% bei Vollast bis 65% bei Teillast. Das Temperaturniveau der zu Heizzwecken auskoppelbaren Wärme beträgt 50–75°C.

Es ist bekannt, daß die Polymerelektrolytmembran von PEM-Brennstoffzellen durch die Reaktionsgase entweder mit externen Wassersättigern oder durch eine Selbstbefeuchtungseinrichtung befeuchtet werden muß, um sie bei Betriebstemperaturen von 60 bis 80°C vor dem Austrocknen zu bewahren. Die externe Befeuchtung erfordert einen teuren und energetisch uneffektiven, zusätzlichen apparativen Aufwand, der zudem bei schnellen Lastwechseln nicht beherrschbar ist und zu Leistungs- oder Wirkungsgradeinbußen infolge Austrocknung oder zellinterner Kondensation führt. Eine Selbstbefeuchtung durch ein in die Polymerelektrolytmembran eingebundenes Platinnetz, wie in J. Electrochem. Soc., Band 143, Nr. 12, Dezember 1996, vorgeschlagen, steigert die Kosten der Brennstoffzellen durch zu hohen Edelmetallverbrauch.

Weiterhin ist es bekannt, PEM-Brennstoffzellen für die Hausenergieversorgung mit Erdgas oder Methanol als Brennstoffe zu betreiben. Erdgas oder Methanol müssen hierbei mit Wasserdampf zu Wasserstoff und CO₂ reformiert und das Reformergas von Kohlenmonoxid gereinigt werden. Die hierfür erforderlichen Reinigungseinrichtungen sind im Falle der Erdgasreformierung mit einem Anteil von 12% Kohlenmonoxid im Reformergas nur bei Anlagen mit einer Leistung oberhalb 100 kW mit vertretbarem energetischem und apparativem Aufwand betreibbar. Für die Hausenergieversorgung mit PEM-Brennstoffzellen bei Betriebsleistungen von 2–20 kW kommt daher die Methanolreformierung in Frage. Obwohl die Reformiertemperatur hier nur 200°C gegenüber 700°C bei der Erdgasreformierung beträgt, enthält das Methanol-Reformergas bis etwa 10 000 ppm Methanoldampf und 1000–2000 ppm Kohlenmonoxid (CO), das mittels teuren Ag/Pd-Membranen abgetrennt werden muß.

CO-Gehalte bis 100 ppm können durch Zudosieren von 500 ppm O₂ zum Reformergas an der PEM-Brennstoffzellenanode aus Kohle/Pt-Ru bei der Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle zu CO₂ oxidiert werden.

Gemäß der EP 0 577 291 A1 kann die PEM-Brennstoffzellenanode auch aus zwei verschiedenen Edelmetall-Katalysatorkomponenten hergestellt und die CO-Empfindlichkeit der Anode dadurch deutlich verbessert werden. Die im Methanol-Reformergas vorhandenen 1000–2000 ppm CO sowie 5000–10 000 ppm Methanoldampf können jedoch von einer derartigen PEM-Brennstoffzellenanode nicht umgesetzt werden, sondern müssen mittels aufwendiger, vorgeschalteter Reinigungsstufen bis auf 100 ppm abgetrennt werden. Ferner reicht der im Wasserstoff vorhandene Wasserdampf, welcher mit der CO-Oxidation durch den zudosierten Überschußsauerstoff gebildet wird, zur anodenseitigen Membranbefeuchtung nicht aus. Darüber hinaus verändert der Überschußsauerstoff im Verlaufe der Betriebszeit die Anode irreversibel, indem der Kohlenstoffträger des Katalysators oxidativ angegriffen wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul vorzusehen, der ohne externe Befeuchtungseinrichtung bei schnell wechselnder Stromlast eine konstante optimale Befeuchtung sowohl der Kathodenseite als auch der Anodenseite der Polymerelektrolytmembran gewährleistet und für die Hausenergieversorgung im Größenbereich von 2–20 kW mit Methanol-Reformergas ohne zusätzliche CO-Reinigungseinrichtung eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen integralen PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte beziehungsweise besonders zweckmäßige Ausgestaltungen des Erfindungsgegenstandes sind in den weiteren Ansprüchen angegeben.

Der Gegenstand der Erfindung ist somit ein integraler Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzellen-Heizungsmodul, umfassend einen PEM-Brennstoffzellenstapel, wobei jede Brennstoffzelle des Stapels eine Polymerelektrolytmembran, eine Anode auf der einen und eine Kathode auf der anderen Seite der Membran, eine Gasverteilerschicht auf der Anodenseite, eine Gasverteilerschicht auf der Kathodenseite sowie Bipolarplatten, welche an die Gasverteilerschichten angrenzen, umfaßt, wobei die Anode als Doppelschichtanode ausgebildet ist, die eine CO- und/oder Methanoldampf-oxidationsselektive Katalysatorschicht auf der der Membran abgewandten Seite und eine elektrochemisch aktive Schicht, auf der der Membran zugewandten Seite umfaßt, und wobei die Gasverteilerschicht Luftkanäle mit freien Eintritts- und Austrittsöffnungen aufweist; einen den PEM-Brennstoffzellenstapel umgebenden, thermisch isolierten, gasdichten, röhrenförmigen Hohlmantel (M); einen Methanolreformer (R), welcher aus Wasserdampf und Methanol ein CO und Methanoldampf enthaltendes Wasserstoff-Brenngas erzeugt, wobei Wasserdampferzeugung und Reformerheizung durch einen katalytischen Restgasbrenner (B) bewirkt werden; und einen innerhalb des Hohlmantels (M) angeordneten Umlüfter (L), welcher feuchte Luft durch die Luftkanäle der Gasverteilerschicht zirkuliert.

Beim Betrieb des erfindungsgemäßen Heizungsmoduls wird sowohl die Kathodenseite als auch die Anodenseite der Polymerelektrolytmembran optimal befeuchtet. Daneben gelingt eine zellinterne CO- und CH₃OH-Feingasaufreinigung, bei der die im Methanol-Reformergas enthaltenen 1000–2000 ppm CO und 5000–10 000 ppm CH₃OH zu CO₂ oxidiert werden.

Beim erfindungsgemäßen Heizungsmodul ist der PEM-Brennstoffzellenstapel in einem gasdichten, thermisch isolierten, röhrenförmigen Hohlmantel integriert, wobei die kathodenseitige Befeuchtung der Polymerelektrolytmembran mit der Reaktionswasser enthaltenden Kathodenausgangsluft durch Rezirkulation zur Kathodenluft-Eingangsseite erfolgt. Diese Umluft-Zirkulation der feuchten Kathodenausgangsluft erfolgt mit vielfacher, vorzugsweise 2- bis 3facher Strömungsgeschwindigkeit gegenüber der Trockenfrischluftzufuhr beziehungsweise Feuchtluftabfuhr, die beim Betrieb des Heizungsmoduls mit der Strombelastung geregelt werden, so daß keine separate Luftbefeuchtung notwendig ist.

Die anodenseitige Membranbefeuchtung wird beim erfindungsgemäßen Heizungsmodul durch die als Doppelschichtanode ausgebildete Zellanode jeder Brennstoffzelle erreicht. Die CO- und Methanoldampf-oxidationsselektive Katalysatorschicht dieser Doppelschichtanode oxidiert neben dem CO des Methanol-Reformergases gleichzeitig so viel Wasserstoff zu Wasser beziehungsweise Wasserdampf, daß die anodenseitige Befeuchtung der Membran gewährleistet ist. Wenn das Methanol-Reformergas beispielsweise 2000 ppm CO enthält, werden gleichzeitig circa 10 000 ppm

(1%) Wasserstoff zu Wasserdampf oxidiert. Die dabei auftretende Wärmeentwicklung beträgt etwa 2% der gesamten Wärmezeugung und wird über die metallische, poröse Doppelschicht-Anodenplatte zur metallischen Bipolarplatte abgeleitet, von der sie kathodenseitig durch die Umluft an einen an der Kathodenluft-Ausgangsseite installierten Wärmeübertrager abgegeben wird.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung ist der Methanolreformer über dem PEM-Brennstoffzellenstapel und innerhalb des Hohlmantels angeordnet. Der für den Methanolreformer erforderliche Wasserdampf und die Heizung des Reformers werden durch katalytische Restgasverbrennung des von dem PEM-Brennstoffzellenstapel kommenden, nicht vollständig, beispielsweise nur zu 90% umgesetzten Wasserstoffs bewirkt. Vorteilhafterweise ist hierbei der Methanolreformer mit katalytischem Restgasbrenner so angeordnet, daß er von der zirkulierenden, warmen Umluft zusätzlich beheizt wird. Dies erfolgt dadurch, daß die feuchte Umluft vom Umlüfter durch die kathodenseitigen Luftkanäle der PEM-Brennstoffzellen und danach über den PEM-Brennstoffzellenstapel zur Umlüfterrückseite zirkuliert wird.

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung sind der Methanolreformer und der katalytische Restgasbrenner nicht innerhalb des Hohlmantels angeordnet, sondern sind zusammen mit einem Reformergas-Starttank und einem elektrochemischen H_2 -Kompressor zu einer externen Einheit zusammengefaßt. Bei dieser Ausführungsform entfällt die zusätzliche Beheizung des Reformers durch die warme Umluft. Andererseits kann eine verbesserte Regelcharakteristik der Reformergaserzeugung und -speicherung im Starttank erreicht werden.

Als Umlüfter kann bei dem erfindungsgemäßen Heizungsmodul geeigneterweise ein Lüfter-Propeller eingesetzt werden.

Die oxidationsselektive Katalysatorschicht der erfindungsgemäß vorgesehenen Doppelschichtanode besteht geeigneterweise aus einer elektrisch leitenden Matrix und einem oxidischen Trägermaterial, das mit metallischen, oxidationsselektiven Katalysatorpartikeln belegt ist. Als Material für die elektrisch leitende Matrix eignet sich beispielsweise ein Metallfilz, wie Nickelschwamm oder Graphit. Das oxidische Trägermaterial verstärkt die katalytische Wirkung und ist beispielsweise aus Zirkoniumoxid, Titandioxid, Kobaltoxid, Ceroxid, Praseodymiumoxid, Yttriumoxid, deren Mischungen oder Mischoxiden hiervon gebildet. Die spezifische Oberfläche dieser oxidischen Trägermaterialien beträgt geeigneterweise 1 bis 100 m^2/g , vorzugsweise mehr als 10 m^2/g . Die oxidationsselektiven Katalysatorpartikel sind geeigneterweise aus Edelmetall, wie etwa Gold, Ruthenium, Rhodium oder deren Legierungen gebildet.

Die elektrochemisch aktive Schicht der Doppelschichtanode ist aus Materialien gebildet, wie sie üblicherweise für PEM-Anoden verwendet werden.

Die protonenleitende Polymerelektrolytmembran besteht aus üblicher Weise für PEM-Zellen verwendeten Materialien, wie sie etwa unter der Handelsbezeichnung Nafion erhältlich sind. Diese Polymerelektrolytmembran wird in an sich bekannter Weise auf beiden Seiten mit je einer Elektrode versehen, welche geeigneterweise aus einem katalytisch aktivierten Trägersubstrat und Bindemitteln bestehen, beispielsweise Kohlenstoffruß und Polytetrafluorethylen. Als Katalysatoren kommen an sich bekannte Materialien in Betracht, welche eine ausreichend hohe Aktivität für die Wasserstoff-oxidation beziehungsweise -reduktion aufweisen, vorzugsweise Metalle und Legierungen der Platin-Gruppe.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso die Verwendung eines wie oben beschriebenen PEM-Brennstoffzellen-Hei-

zungsmoduls in einer Brennstoffzellenanlage für die Hausenergieversorgung mit einer Betriebsleistung von typischerweise 2–20 kW.

Die Erfindung wird anhand der beiliegenden Zeichnungen, welche bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung wiedergeben, näher erläutert. Hierbei zeigen:

Fig. 1 schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäßen PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmoduls;

Fig. 2 schematisch den Aufbau einer einzelnen PEM-Brennstoffzelle;

Fig. 3 schematisch den Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstapels;

Fig. 4 schematisch die Anordnung der Bipolarplattelemente einschließlich Elektrodeneinheit; und

Fig. 5 schematisch die Anordnung der Kühlplattelemente.

Der in Fig. 1 gezeigte, integrale PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul besteht aus einem PEM-Brennstoffzellenstapel FC, einem Lüfter-Propeller L, Wärmeübertrager WT, Methanolreformer R, Anodenrestgasbrenner B, Reformergastank T und einem gasdichten, alles umschließenden Hohlmantel M.

Der PEM-Brennstoffzellenstapel besteht geeigneterweise aus 20 bis 100 elektrisch in Serie geschalteten und hintereinander gestapelten PEM-Brennstoffzellen. Der schematische Aufbau einer einzelnen Brennstoffzelle ist in Fig. 2 gezeigt. Sie umfaßt eine Doppelschichtanode aus einer oxidationsselektiven Katalysatorschicht in Form einer porösen Anodenplatte 1 und einer Pt-Ru/C-Anode 2, eine Polymerelektrolytmembran 3, eine Pt/C-Kathode 4, eine metallische Gasverteilerschicht 5, eine metallische Gasverteilerschicht 7 mit Luftkanälen 15 sowie Bipolar-/Kühlplatten 6. Die Luftkanäle 15 sind zur angrenzenden Bipolar-/Kühlplatte 6 offen.

Die Fig. 3 zeigt schematisch die Anordnung des aufgebauten Brennstoffzellenstapels. Der Zellenstapel besteht aus zwei Endplatten 10, welche die Verschraubungen für die Gas- und Kühlmittelanschlüsse sowie Anschlüsse zur Stromabführung und Potentialmessung (nicht gezeigt) enthalten. Die zellseitige Ausführung der Endplatten ist identisch mit derjenigen des Bipolarplattelementes 6. An die Endplatte anschließend folgen vier Zelleinheiten, deren Aufbau elektroden-/katalysatorseitig in Fig. 2 und dichtungs-/gasführungsseitig in Fig. 4 wiedergegeben ist.

Der gesamte anodenseitige Aufbau ruht auf einer ebenen Bipolarplatte 6, welche an den Rändern mit Löchern für Verschraubungen und Gas-/Kühlmitteldurchführungen versehen ist. Darauf folgt eine Gasverteilungseinheit 5, welche außen von einer strukturstabilen Dichtung mit einer Gasdurchführung umgeben ist. Von der Gasdurchführung führen Kanalöffnungen in den die Gasverteilungseinheit 5 enthaltenden Innenraum. Die Dichtung 12 deckt den Randbereich der bipolaren Platte ab. Im Innenraum befindet sich die Gasverteilungseinheit 5, welche z. B. aus einem strukturierten Filz besteht. Die Bipolar-/Kühlplatte 6 besteht in den Randelementen 6a (Fig. 5) zum Beispiel aus Edelstahl in der Qualität 1.4404, die Dichtung 12 z. B. aus Silikon. Auf dieser befindet sich ein z. B. aus dem genannten Edelstahl ausgeführtes Stützelement 13, welches bis auf die zum Innenbereich führenden Kanäle der Dichtung 12 die gleichen Bohrungen enthält. Das Stützelement 13 ermöglicht eine Abdichtbarkeit der gegenüberliegenden Seite der Zelle, da mit Hilfe dieses Stützelements auch über den durch die Dichtung 12 gebildeten Gasdurchführungen eine Andruckkraft ausgeübt werden kann. Auf dem Stützelement 13 befindet sich ein Dichtungselement 14, welches die gleiche Form aufweist wie das Stützelement 13 und z. B. aus geblähtem Polytetrafluorethylen besteht.

Der Aufbau der Bipolarplatte mit Kühleinheit 6 ist in Fig.

5 wiedergegeben. Diese Einheit besteht aus zwei wie oben beschriebenen Bipolarplatten 6a, zwischen denen sich ein Dichtungselement 6b befindet. Dieses entspricht in seinem Aufbau der beschriebenen Dichtung 12, enthält jedoch von den Kanälen 11 zum Innenraum führende Kanäle an der Stelle der zum Kühlwassertransport verwendeten Kanäle. Im Innenraum der Bipolarplatte mit Kühleinheit 6 befindet sich ein Stützelement 6c, welches z. B. als Titannetz ausgeführt ist.

Nach beispielsweise einer 20fachen Wiederholung der obengenannten Einheitenabfolge schließt sich die zweite Endplatte 10 an, um den Brennstoffzellenstapel zu vervollständigen. Die Gas- und Kühlmitteldurchführungen sind so ausgeführt, daß für alle Gas- und Kühlmittelströme eine diagonale Strömungsrichtung resultiert.

Das Anodenreformergas wird über Kanäle 11 in dem Stapel intern auf die einzelnen Zellen verteilt und die Luft wird über die seitlich offene, kanalartige Kathodengas-Verteilerschicht 7 den Kathoden über den Umluftstrom zugeführt. Die poröse Katalysatorschicht 1 der Doppelschichtanode besteht aus Nickelschwamm 8 und den mit Edelmetall belegten, oxidischen Katalysatorpartikeln 9 mit großer innerer Oberfläche.

Der PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul wird gestartet, indem bei Elektroenergie- oder Wärmebedarf die Brennstoffzellen-Doppelschichtanoden vom Reformergas-Starttank mit Brenngas versorgt und der Umluft-Propeller sowie die Frischluftzufuhr in Gang gesetzt werden. Mit einem zeitlichen Abstand von weniger als 3 Sekunden wird der dem Bedarf entsprechende Strom entnommen und der Reformergasstrom sowie die Frischluftzufuhr diesem Strom entsprechend dem Faraday'schen Gesetz so über Strömungsregler eingestellt, daß zunächst 50%, nach 10 Minuten 90% des Wasserstoffs und 30% des Luftsauerstoffs umgesetzt werden. Es werden zunächst 50%, dann 10% des umgesetzten Reformergases im katalytischen Anodenrestgasbrenner B umgesetzt, wodurch der Methanolreformer auf 200°C geheizt wird. Ist diese Temperatur erreicht, setzt eine strombedarfsgeregelte Methanol-Dosierpumpe den Reformingprozeß in Gang und der Reformergas-Starttank wird abgeschaltet. Der PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul arbeitet nun dynamisch im wahlweise strombedarfs- oder wärmebedarfs-geführten Betrieb.

Bei wärmebedarfs-geführtem Betrieb wird bis zum Erreichen der Soll-Vorlauftemperatur am Wärmeübertrager der Strom auf Vollast (40% elektrischer Wirkungsgrad) gestellt, nachdem die Methanoldosierung und Frischluftzufuhr auf Vollast eingeregelt wurden. Bei Überschreiten der Soll-Vorlauftemperatur werden Strom- und Gaszufuhr beziehungsweise Methanolzufuhr solange auf Teillast gedrosselt, bis die Soll-Vorlauftemperatur eingestellt ist. Zum Einstellen einer konstanten Vorlauftemperatur bei unterschiedlichem Wärmebedarf wird eine PID-Regelung aktiviert, die auf der modulinternen Proportionalität zwischen Strom und Vorlauftemperatur basiert. Elektrischer Überschußstrom wird in das Netz eingespeist.

Bei strombedarfs-geführtem Betrieb wird der DC-Zellstrom direkt über den AC-Stromverbrauch eingestellt. Da hier die Übergangszeiten im Sekundenbereich liegen, kann nur die Einregelung des Frischluft- und Umluftstromes zeitlich folgen, nicht aber der Methanolreformer. Deshalb wird der Reformergas-Starttank wieder als Puffer zugeschaltet. Sein ständiger Füllstand (Solldruck) wird durch einen geregelten Bypassstrom vom Reformer gewährleistet. Überschußwärme kann als Heißwasser gespeichert werden.

Die Grenzen für extremen Teillastbetrieb sind beim erfindungsgemäßen Heizungsmodul nicht mehr durch die erforderliche Befeuchtung der Membran festgelegt. Sie sind bei

wärmebedarfs-geführtem Betrieb dadurch gegeben, daß die Vorlauftemperatur bei 25% Vollast 40°C unterschreitet, weil dann keine effektive Wärmenutzung mehr möglich ist. Bei strombedarfs-geführtem Betrieb wird diese Grenze erreicht, wenn die katalytische Anoden-Restgasverbrennung nicht mehr ausreicht, um den Reformer auf 200°C zu beheizen. Durch höheren Restgasanteil kann hier der Betrieb bis zu 10% Vollast aufrechterhalten werden, ehe der PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul abgeschaltet und auf Netz-Restbezug umgeschaltet werden muß.

Der PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält bei sonst gleichem Aufbau nicht den Methanolreformer und den katalytischen Anoden-Restgasbrenner. Diese Aggregate sind zusammen mit dem Reformergas-Starttank und einem elektrochemischen H₂-Kompressor zu einer externen Einheit zusammengefaßt. Hierbei kann der Reformer nicht durch die warme Umluft zusätzlich beheizt werden. Es wird jedoch eine verbesserte Regelcharakteristik der Reformergaserzeugung und -speicherung im Starttank erreicht.

Patentansprüche

1. Integraler Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzellen-Heizungsmodul, umfassend einen PEM-Brennstoffzellenstapel, wobei jede Brennstoffzelle des Stapels eine Polymerelektrolytmembran (3), eine Anode auf der einen und eine Kathode (4) auf der anderen Seite der Membran, eine Gasverteilerschicht (5) auf der Anodenseite, eine Gasverteilerschicht (7) auf der Kathodenseite sowie Bipolarplatten (6), welche an die Gasverteilerschichten (5, 7) angrenzen, umfaßt, wobei die Anode als Doppelschichtanode ausgebildet ist, die eine CO- und/oder Methanoldampf-oxidationsselektive Katalysatorschicht (1) auf der der Membran abgewandten Seite und eine elektrochemisch aktive Schicht (2), auf der der Membran zugewandten Seite umfaßt, und wobei die Gasverteilerschicht (7) Luftkanäle (15) mit freien Eintritts- und Austrittsöffnungen aufweist;
- einen den PEM-Brennstoffzellenstapel umgebenden, thermisch isolierten, gasdichten, röhrenförmigen Hohlmantel (M);
- einen Methanolreformer (R), welcher aus Wasserdampf und Methanol ein CO und Methanoldampf enthaltendes Wasserstoff-Brenngas erzeugt, wobei Wasserdampferzeugung und Reformerheizung durch einen katalytischen Restgasbrenner (B) bewirkt werden; und einen innerhalb des Hohlmantels (M) angeordneten Umlüfter (L), welcher feuchte Luft durch die Luftkanäle (15) der Gasverteilerschicht (7) zirkuliert.
2. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 1, wobei der Methanolreformer (R) mit Restgasbrenner (B) über dem PEM-Brennstoffzellenstapel und innerhalb des Hohlmantels (M) angeordnet ist.
3. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 2, wobei der Methanolreformer (R) mit katalytischem Restgasbrenner (B) so angeordnet ist, daß er von der zirkulierenden, warmen Umluft zusätzlich beheizt wird.
4. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 1, wobei der Methanolreformer (R) mit Restgasbrenner (B) zusammen mit einem Reformergas-Starttank und einem elektrochemischen H₂-Kompressor zu einer externen Einheit zusammengefaßt sind.
5. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul

nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei am Ausgang der Luftkanäle (15) innerhalb des Hohlmantels ein Kühlwasser führender Wärmeübertrager angeordnet ist, der über sein Kühlwasser die Wärme des Umluftstromes aufnimmt und zu Heizzwecken so auskoppelt, daß die Temperaturdifferenz innerhalb des PEM-Brennstoffzellenstapels nicht mehr als etwa 10°C beträgt.

6. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Umlüfter (L) ein Lüfter-Propeller ist.

7. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die oxidationselektive Katalysatorschicht (1) der Doppelschichtanode eine elektrisch leitende Matrix (8) und ein oxidisches Trägermaterial, das mit metallischen, oxidationselektiven Katalysatorpartikeln (9) belegt ist, umfaßt.

8. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Bipolarplatte (6) eine aufeinanderfolgende Anordnung von Einzelementen aufweist, welche insgesamt die Funktionen Gasraumtrennung und Gasverteilung erfüllen.

9. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 8, wobei die aufeinanderfolgenden Elemente zwischen zwei Membranen (3) bestehen aus: Dichtung (14), Stützelement (13), Dichtung (12), Gasverteilungseinheit (5), Bipolarplatte (6), Gasverteilungselement (7), gegebenenfalls mit integrierter Dichtung, Dichtung (12), Stützelement (13), Dichtung (14).

10. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 9, wobei auf die Bipolarplatte (6) als Außenelement die Dichtung (12) und das Stützelement (13) sowie als Innenelement die Gasverteilungseinheit (5) aufsitzt.

11. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 9 und/oder 10, wobei die auf der Bipolarplatte (6) aufsitzende Dichtung (12) einen größeren Ausschnitt als das darüberliegende Stützelement (13) aufweist, so daß der Rand des Gasverteilungselements (5) von dem Stützelement (13) abgedeckt wird.

12. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach mindestens einem der Ansprüche 1-11, wobei die Bipolarplatte (6) als Bipolar-/Kühlplatte ausgebildet ist und die Kühlplatte eine aufeinanderfolgende Anordnung von Einzelementen umfaßt, welche insgesamt die Funktionen Gasraumtrennung und Kühlung erfüllen.

13. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 12, wobei die aufeinanderfolgenden Elemente bestehen aus: Bipolarplatte (6a), Dichtung (6b), Kontaktierungselement (6c), Bipolarplatte (6a).

14. Integraler PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmodul nach Anspruch 13, wobei auf die Bipolarplatte (6a) als Außenelement die Dichtung (6b) sowie als Innenelement das Kontaktierungselement (6c) aufsitzt.

15. PEM-Brennstoffzellenstapel zur Verwendung in einem PEM-Brennstoffzellenstapel-Heizmodul und nach mindestens einem der Ansprüche 1-14, wobei die Bipolarplatte (6) eine aufeinanderfolgende Anordnung von Einzelementen aufweist, welche insgesamt die Funktionen Gasraumtrennung und Gasverteilung erfüllen.

16. PEM-Brennstoffzellenstapel nach Anspruch 15, wobei die aufeinanderfolgenden Elemente zwischen zwei Membranen (3) bestehen aus: Dichtung (14), Stützelement (13), Dichtung (12), Gasverteilungsein-

heit (5), Bipolarplatte (6), Gasverteilungselement (7), gegebenenfalls mit integrierter Dichtung, Dichtung (12), Stützelement (13), Dichtung (14).

17. PEM-Brennstoffzellenstapel nach Anspruch 16, wobei auf die Bipolarplatte (6) als Außenelement die Dichtung (12) und das Stützelement (13) sowie als Innenelement die Gasverteilungseinheit (5) aufsitzt.

18. PEM-Brennstoffzellenstapel nach Anspruch 16 und/oder 17, wobei die auf der Bipolarplatte (6) aufsitzende Dichtung (12) einen größeren Ausschnitt als das darüberliegende Stützelement (13) aufweist, so daß der Rand des Gasverteilungselements (5) von dem Stützelement (13) abgedeckt wird.

19. PEM-Brennstoffzellenstapel nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei die Bipolarplatte (6) als Bipolar-/Kühlplatte ausgebildet ist und die Kühlplatte eine aufeinanderfolgende Anordnung von Einzelementen umfaßt, welche insgesamt die Funktionen Gasraumtrennung und Kühlung erfüllen.

20. PEM-Brennstoffzellenstapel nach Anspruch 19, wobei die aufeinanderfolgenden Elemente bestehen aus: Bipolarplatte (6a), Dichtung (6b), Kontaktierungselement (6c), Bipolarplatte (6a).

21. PEM-Brennstoffzellenstapel nach Anspruch 20, wobei auf die Bipolarplatte (6a) als Außenelement die Dichtung (6b) sowie als Innenelement das Kontaktierungselement (6c) aufsitzt.

22. Verwendung eines PEM-Brennstoffzellen-Heizungsmoduls nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14 in einer Brennstoffzellenanlage für die Hausenergieversorgung.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

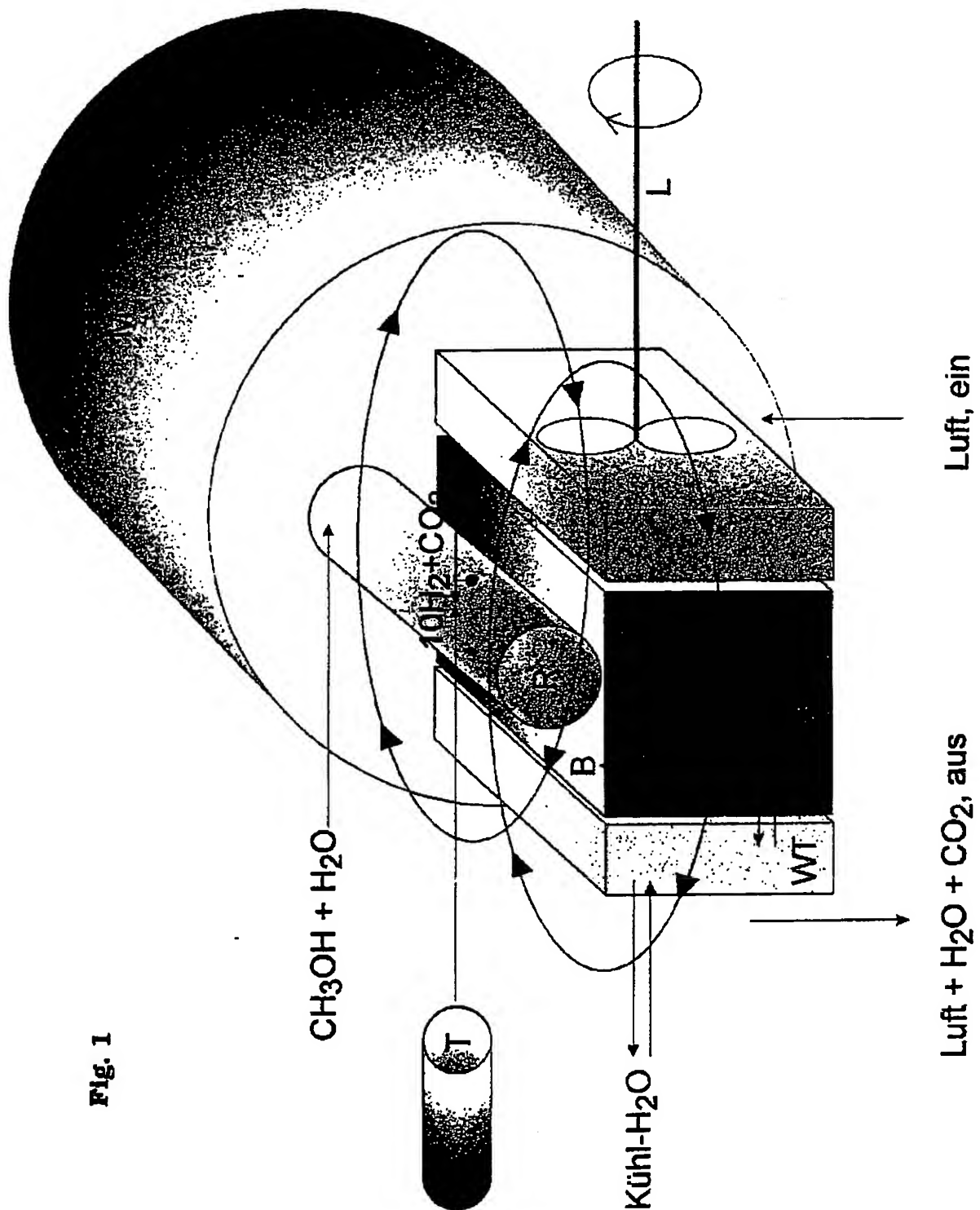
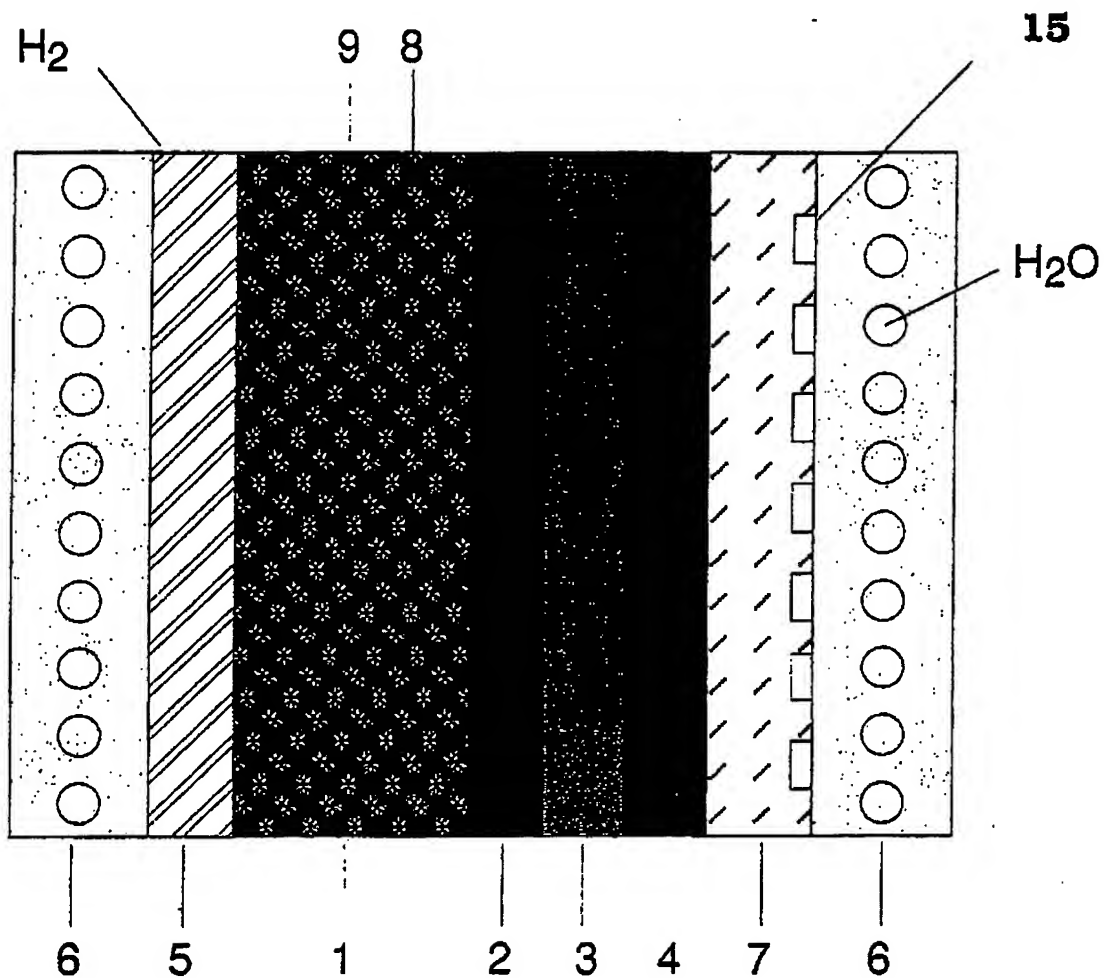


Fig. 2



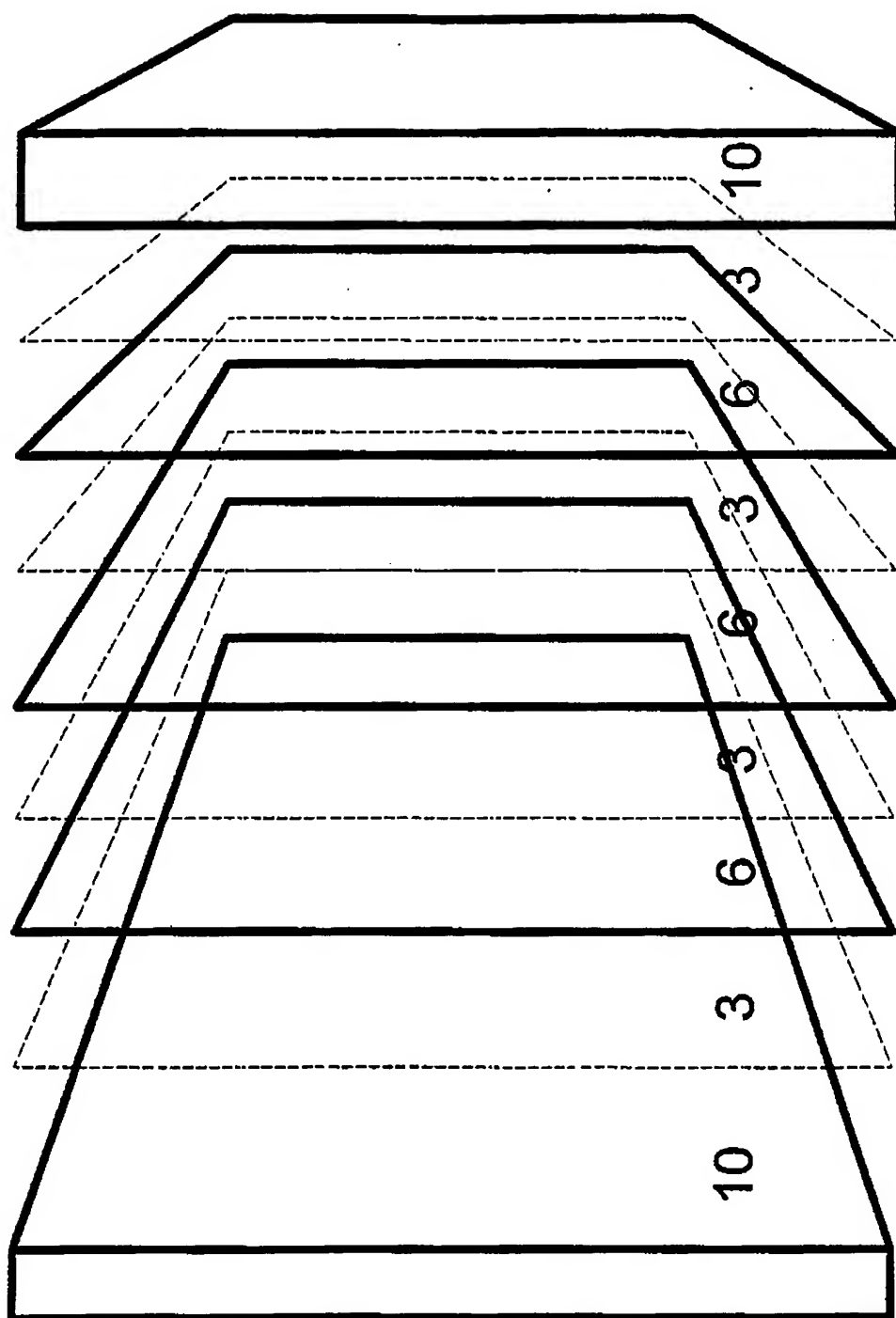


Fig. 3

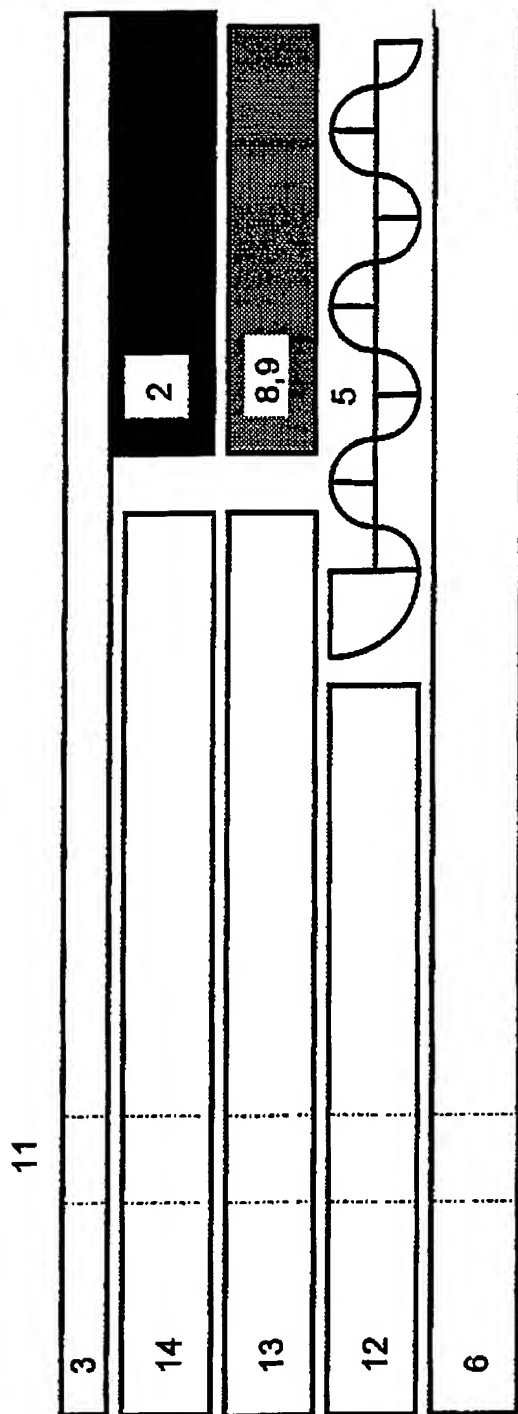


Fig. 4

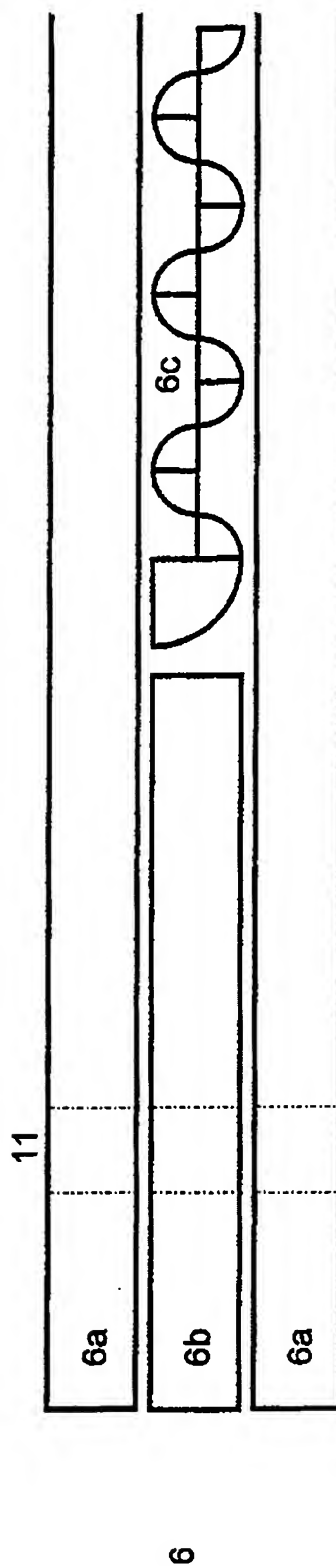


Fig. 5

DE 197 18 970

Integral polymer electrolytic membrane (PEM) fuel cell heating module

The invention relates to an integral polymer electrolytic membrane (PEM) fuel cell heating module, comprising a PEM fuel cell stack, wherein each fuel cell in the stack has a polymer electrolytic membrane (3), an anode on one side of the membrane and a cathode (4) on the other side, a gas distribution layer (5) on the anode side, a gas distribution layer (7) on the cathode side, in addition to bipolar plates (6) bordering on the gas distribution layers (5, 7). The anode is configured as a three-layer anode with a CO and/or methanol vapor oxidation-selective catalyst layer (1) on the side facing away from the membrane, and an electrochemically active layer (2) on the side facing the membrane, in addition to a contact layer made of porous carbon paper between the layers (1) and (2). The gas distribution layer (7) has air ducts with open inlets and outlets. Said module also comprises a thermally insulating gas-tight, tubular, hollow jacket (M) surrounding the PEM fuel cell stack, a methanol reformer (R) which produces a hydrogen combustion gas containing CO and methanol vapor from water vapor and methanol. Water vapor production of and reformer heating are produced by a catalytic residual gas burner (B). The module also contains a circulation fan (L) arranged inside the hollow jacket (M) and circulating damp air through the air ducts (15) of the gas distribution layer (7). The inventive PEM fuel cell heating module is suitable for use in a fuel cell installation for supplying household energy.